

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011767029 **Image available**

WPI Acc No: 1998-183939/ 199817

XRAM Acc No: C98-058849

XRPX Acc No: N98-145783

Toner composition for developing electrostatic latent image formed by electrophotographic technique, electrostatic recording, printing technique - has predetermined fusion ratio for spreading fine particles at predefined area of transfer material surface along horizontal direction

Patent Assignee: RICOH KK (RICO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10039538	A	19980213	JP 96214402	A	19960725	199817 B

Priority Applications (No Type Date): JP 96214402 A 19960725

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 10039538 A 6 G03G-009/08

Abstract (Basic): JP 10039538 A

The composition includes fine particles which are fused on the transfer material (3), when it is conveyed between a fixing roller (1) and a pressure application roller (2). The fusion ratio of the fine particle is 2-10ms for spreading the particles at 1.2-2 micrometers of the transfer material surface horizontally.

ADVANTAGE - Improves heat resistant quality and hot offset nature of toner.

Dwg.1/2

Title Terms: TONER; COMPOSITION; DEVELOP; ELECTROSTATIC; LATENT; IMAGE; FORMING; ELECTROPHOTOGRAPHIC; TECHNIQUE; ELECTROSTATIC; RECORD; PRINT; TECHNIQUE; PREDETERMINED; FUSE; RATIO; SPREAD; FINE; PARTICLE; PREDEFINED ; AREA; TRANSFER; MATERIAL; SURFACE; HORIZONTAL; DIRECTION

Derwent Class: G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/08

International Patent Class (Additional): G03G-009/087; G03G-015/20

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): G06-G05; G06-G08C

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-39538

(43)公開日 平成10年(1998) 2月13日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/08		G 0 3 G	9/08
	9/087			15/20
	15/20	1 0 7		9/08
				1 0 7
				3 2 5

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平8-214402

(22)出願日 平成 8 年(1996) 7 月25日

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

(72)発明者 加藤 弘一

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
会社リコー内

(72)発明者 岸 和人

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
会社リコー内

(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外 1 名)

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57)【要約】

【課題】 定着時、オフセット現象や熱ローラへの巻き付き現象を発生させることなく、低温定着が可能な上、現像中にフィルミングが少なく、良好な転写性を示すトナーを得る。

【解決手段】 加熱された定着ローラと加圧ローラとのニップ部において、転写材上で粉体状態のトナーが溶融して転写材表面の水平方向に拡がる割合が $1.2\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^2/10\text{msec}$ 以上であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 加熱された定着ローラと加圧ローラとのニップ部において、転写材上の粉体状態のトナーが溶融して転写材表面の水平方向に広がる割合が、 $1.2\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^2/10\text{msec}$ 以上であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 加熱された定着ローラと加圧ローラとのニップ部において、転写材上の粉体状態のトナーが溶融して転写材表面の垂直方向に広がる割合が、 $1.7\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^2/10\text{msec}$ 以上であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 請求項1又は2の静電荷像現像用トナーにおいて、転写材上でトナーが溶融し変形するときの定着ローラの圧力が $2\text{kgf}/\text{cm}^2\sim 30\text{kgf}/\text{cm}^2$ であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 少なくともステアリアルアクリレートとブタンジオールジメタクリレートとをモノマーとして重合してなる共重合体を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等により形成される静電潜像を現像するためのトナーに関し、さらに詳しくは低温定着が可能なトナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に電子写真法又は静電記録法等においては、光導電性感光体又は誘電体等によりなる潜像担持体上に形成された静電潜像を現像するために、現像スリーブ等トナー供給ローラ上でブレード等によって薄層化され、かつ適当に帯電され微粉末化されたトナー又はキャリアと混合され適当に帯電され微粉末化されたトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱圧力、溶剤蒸気等によって定着し、複写物を得るものである。これらの現像法に適用するトナーの定着法としては種々あるが、熱効率が高いこと及び高速定着が可能であることから、熱ローラ定着方式が広く採用されている。このような熱定着方式で高速定着を行う場合、トナーには良好な低温定着性（又は定着下限温度が低いこと）が要求される。また、このために結着樹脂としては低軟化樹脂を含有させると、定着時にトナー像の一部が熱ローラ表面に付着し、これがコピー用紙上に転移して地汚れを起こす、いわゆるホットオフセット現象やコピー用紙が熱ローラ表面に付着して巻き付く、いわゆる巻き付き現象（特に熱ローラ温度が低いときに多い）が発生しやすくなる。

【0003】そこでこれらの現象を防止する手段として特開昭51-143333、同57-148752、同58-97056、同60-247250号公報等では離型剤として固形シリコンワニス、高級脂肪酸、高級

アルコール、各種ワックス等を添加することが提案されているが、いずれも良好な低温定着性を維持しながら十分な耐オフセット性及び耐巻き付き性を示すものは知られていない。具体的には従来の低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン等のポリオレフィンワックスは耐オフセット性は良好であるが、低温定着性は十分ではなく、カルナウバワックス、キャンデリラワックス等の植物性ワックスは耐オフセット性及び低温定着性は良好であるが、耐巻き付き性が十分ではない。また固形シリコンワニス、固形シリコンオイル、アミドワックス、高級脂肪酸、高級アルコール及びモンタン酸ワックスは低温定着性は良好であるが、耐オフセット性及び耐巻き付き性が十分でない。しかも従来の離型材料は、現像中、離型剤がトナーから遊離して感光体やキャリアに付着するいわゆるフィルミングやスベントが多く、長期にわたって安定した良質の画像を形成することは困難であった。

【0004】その他に定着温度を下げる目的としては同時に耐オフセット性及耐ブロッキング性の付与を目的として、組成や熱特性、分子量分布等を規定したものがある。例えば、特開平3-139663号公報ではトナーの軟化温度等を規定、特開平3-152558号公報では分子量分布を規定、特開平3-145654号公報ではバインダー樹脂の架橋剤を規定、特開平3-206465号公報ではバインダー樹脂をブロックポリマーで作製、特開平3-219262号公報では粘弾性特性で規定、特開平3-188468号公報ではポリマーの酸価/水酸基価で規定、特開平3-203748、3-229264号公報ではポリエステル/酸価で規定、特開平3-231757、4-353866、5-100477号公報では粘弾性特性で規定、特開平4-20512、4-23816、4-23817、4-50216号公報ではスチレンアクリル系のブロック共重合体で規定、特開平4-26858、4-81769、4-81770号公報では結晶性ポリエステルとビニル共重合体のブロック又はグラフト共重合体で規定、特開平4-81863号公報では分子量分布のピークで規定、特開平4-190242号公報では分子量分布と定着方式で規定、特開平4-254863号公報ではポリエステルとスチレン/アクリル系ポリマーの分子量を規定、特開平4-264559、4-264560、4-274253、5-19531、5-188638号公報では分子量分布を規定、特開平4-277755号公報ではブロック共重合体で規定、特開平4-309962号公報ではアイオノマーを使用する等多数見られるが十分とはいえない。

【0005】また、新規な材料を扱ったものとして、特開昭60-31146号公報では光崩壊性カプセル、特開昭62-148969号公報では発熱性増幅材料、特開昭63-281168号公報ではサーモトロピック液

晶高分子シェルを有するカプセルトナー、特開平1-149062号公報では光照射によるカプセルの体積膨張、特開平2-251971号公報では架橋サーモトロピック液晶ポリマー、特開平3-118550号公報では発熱性物質含有トナー、特開平4-250460号公報ではシクロヘキサン誘導体含有トナー、特開平4-291355号公報ではビスフェノールF型エポキシ樹脂含有トナー、特開平4-329551号公報では近赤外光吸収色素とエチレン系不飽和化合物含有トナー（近赤外光で硬化）、特開平4-100475、4-100476号公報ではアゾ系高分子量開始剤を用いた熱分解性樹脂使用トナー、特開平5-173364号公報ではシクロヘキサノン系ケトン樹脂含有トナー、特開平8-15894号公報では酸価又は水酸基価を1以上のポリマーを使用し、トナー表面に金属アルコキシドを付着、特開平8-15902号公報ではカプセルトナーに使用するモノマーとして塩素含有モノマーを用いる等が見られるがこれらでは不十分であった。また、近年OA機器の省エネルギー化が叫ばれ、複写機やプリンターにおいても消費電力の大半を占める定着プロセスの改良が急務であるのが現状である。従来は上記したような技術と低軟化温度樹脂（ポリエステル等）により定着プロセスの省エネルギー化を検討してきたが、今後はよりいっそうの省エネルギー化のためのトナー低温定着化が重要となる。そのためにはこれまでの技術の併用だけでは不十分であり、新規な技術を開発する必要がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述したような状況に鑑みてなされたもので、定着時、オフセット現象や熱ローラへの巻き付き現象の発生がなく、低温定着が可能で、現像中にフィルミングが少なく、良好な転写性を示すトナーを提供することを目的とする。さらにまた高画質の画像を得ることを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、第一に、加熱された定着ローラと加圧ローラとのニップ部において、転写材上の粉体状態のトナーが溶融して転写材表面の水平方向に広がる割合が、 $1.2\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^2/10\text{msec}$ 以上であることを特徴とする静電荷像現像用トナーが提供される。第二に、加熱された定着ローラと加圧ローラとのニップ部において、転写材上の粉体状態のトナーが溶融して転写材表面の垂直方向に広がる割合が、 $1.7\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^2/10\text{msec}$ 以上であることを特徴とする静電荷像現像用トナーが提供される。第三に、上記第一又は第二に記載した静電荷像現像用トナーにおいて、転写材上でトナーが溶融し変形するときの定着ローラの圧力が $2\text{kgf}/\text{cm}^2\sim 30\text{kgf}/\text{cm}^2$ であることを特徴とする静電荷像現像用トナーが提供される。第四に、少なくともステアリアルアクリレートとブタンジオールジメタクリレートをモノマーとして

重合してなる共重合体を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナーが提供される。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。トナーに低温定着性を与えるためにはトナーが転写材上でどのように定着するのか明らかにする必要がある。これは、定着システム部分のトナーの溶融挙動を解析することによりある程度の情報が得られる。すなわち定着ニップ部のトナーの溶融挙動を顕微鏡で観察することにより、トナーに必要な特性を把握することができる。本発明者らは、ガラス製の中空ローラ表面に透明な発熱体を形成し、端部においてブラシ電極を配置した定着ローラを用い、該定着ローラ内部に側面からCCDカメラを接続したプローブを侵入させ、モニターにてトナーが定着ローラと加圧ローラ内のニップ中で溶融し転写材（例えば紙）に定着する様子を観察した。そして得られるトナーの溶融画像をパーソナルコンピュータに取り込み、デジタル情報として扱った。すなわち前記画像を画像解析ソフト（例えばNIH image）を用いて画像の変化量を算出した。

【0009】本発明は、このような実験からトナーが低温定着するための必要特性を見いだしたもので、トナーが固定化される転写材（例えば紙）上にトナーが溶融して広がる割合をある値以上にすることで、低温定着を可能にすることができる。また同時に耐熱保存性やホットオフセット性も改善することができる。すなわち画像形成装置の加熱された定着ローラと加圧ローラのニップ部において、転写材上で粉体状態のトナーが溶融して転写材表面の水平方向に流出して広がる割合が、 $1.2\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^2/10\text{msec}$ 以上にすると定着ローラの温度を 150°C まで下げてもトナーを紙に定着することができる。一方、これより小さい値では定着ローラの温度を 180°C にしてもトナーを紙に定着することができなかった。つまり、得られた画像を折り曲げ試験したときに定着画像は紙から容易に剥がれ落ちた。同様に転写材垂直方向に広がる割合が、 $1.7\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^2/10\text{msec}$ 以上であると 150°C で定着することができる。

【0010】ここで、転写材に広がる割合とは、ニップ侵入前の粉体状態のトナーが、ニップ内で熱を供給されることで、溶融し変形するときに、トナーが単位時間に初期の真上から見た2次元平面の面積が広がる割合を示し、例えば初期の真上から見た2次元平面の面積が $25\mu\text{m}^2$ の時、 10msec 後の面積が $30\mu\text{m}^2$ となった時、転写材表面水平方向に広がる割合が、 $1.2(=30/25)\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^2/10\text{msec}$ であると定義した。また、この時の定着ローラの圧力は $2\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上 $30\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましく、 $2\text{kgf}/\text{cm}^2$ より低くても 150°C で定着することが不可能であり、また $30\text{kgf}/\text{cm}^2$ より高くても紙にしわが発生し問題が生じることが分かった。

【0011】次に、このような本発明のトナーが適用される転写材について説明する。電子写真方式を用いた画像形成装置においては各種の転写材が使用されている。例えば、ボンド紙に代表される表面凹凸の大きな転写材からコート紙又はOHPのような表面凹凸の小さいものまで種々の表面形状を有するものが含まれる。このような各種転写材に対してトナーが定着しているかどうかの判断は一般的にスミア法が用いられている。これは得られた画像を布で擦り布に転写されたトナー濃度を計測して定着強度を評価するものである。本発明においては各種転写材について実験を行なった結果、定着強度はトナー、転写材及び定着条件に支配されず、一様にトナーの変形量、すなわち、上述の転写材上に広がる割合で決まることが分かった。

【0012】本発明のトナー粒子は、混練粉碎法、懸濁重合法、乳化重合法、そして分散重合法でも作製することができる。まず、本発明のトナーにおいて使用される結着樹脂としては、スチレンなどと共重合させるモノマーとして見かけの結晶性を示すステアリルアクリレーを用い、また、オフセット防止の見地からブタンジオールジメタクリレートを使用した。これらが発揮する現象のメカニズムは明らかではないが、これまでのトナーが熱変形温度付近においてトナーの熱変形が始まり、流出開始温度までだらだらと変形が起っていた。そのためトナーの定着温度は流出開始温度に支配され、その温度における粘性率が重要な値となっていた。なお、熱変形温度、流出開始温度共にフローテスターによる測定値である。これに対して本発明では上記熱変形温度にてこれまでのトナーが有する流出開始温度の粘性率を示すことができた。上記ステアリルアクリレート及びブタンジオールジメタクリレートは一例であって、これらに限定されるものではなく同様の性質を有するものであればよい。

【0013】上記ステアリルアクリレート及びブタンジオールジメタクリレートと共に使用して結着樹脂を形成するモノマーとしては、従来から用いられてきた次のようなものが挙げられる。スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、*p*-フルオロスチレン等のスチレン類；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のエチレン系不飽和モノオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭素ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニルなどのビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エ

チル、アクリル酸-*n*-ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のメチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、ビニルメチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン等のビニルケトン類、*N*-ビニルピロール、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドン等の*N*-ビニル化合物等を例示することができる。

【0014】また本発明トナー中には、着色剤、帯電制御剤等の添加剤を用いることができ、これには、オイルブラック、ニグロシン染料、含金属染料等の金属キレート染料、アニリン染料、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンプール、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、ローズベンガル、その他の染料又は顔料が含まれる。さらに本発明のトナー中には、流動化剤を用いることができ、例えば表面を疎水化した SiO_2 、 TiO_2 等の無機酸化物、 SiC 等の無機微粒子、ステアリン酸亜鉛等金属石鹸、その他を用いることができる。

【0015】

【実施例】以下本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0016】〔実施例1〕下記のような配合で合成されたポリマーをもとに、ポリマー100重量部、カーボンブラック10重量部、低分子量ポリプロピレン5重量部を溶融混練後、ジェット式粉碎器で粉碎後分級して目的の粒径のトナーを得た。

スチレン	25.6g
<i>n</i> -ブチルメタクリレート	6.4g
ステアリルアクリレート	3.0g
ブタンジオールジメタクリレート	0.2g

次に、シリカを1.5部添加し混合してトナーを得た。次に本トナー3部とフェライトキャリア97部を混合して現像剤を作製し、リコー製複写機FT8200にてリコー製タイプ6200用紙を用いて画像出しを行い、定着温度150℃、末端加重15kgf/cm²で定着を行ったところ良好な画像が得られた。また10万枚コピー後も良質な画像が形成された。この時定着した転写材に粉体が溶融して転写材表面方向に広がる割合は、1.4μm²/μm²/10msecであった。また、35℃90%RH、10℃15%RHという高温高湿、低温低湿環境下でも常温常湿環境下のもとでの複写と同様の画像が得られ、感光体へのフィルミングも認められなかった。また、50℃で3日放置したがブロッキングは生じなかった。

【0017】〔実施例2〕結着樹脂の共重合組成を下記に示すように変えた以外は実施例1と同様の方法で、トナーの作製及び画像出しを行い、定着温度150℃、圧力10kgf/cm²で定着を行ったところ、良好な画像が得られた。また10万枚コピー後も良質な画像が形成された。この時定着した転写材に粉体が溶融して転写

材垂直方向に広がる割合は、 $1.9 \mu\text{m}^2/\mu\text{m}^2/10 \text{ msec}$ であった。また、 $35^\circ\text{C}90\%\text{RH}$ 、 $10^\circ\text{C}15\%\text{RH}$ という高温高湿、低温低湿環境下でも常温常湿環境下のもとでの複写と同様の画像が得られ、感光体へのフィルミングも認められなかった。さらに、 50°C で3日放置したがブロッキングは生じなかった。

スチレン 20.0g
メチルアクリレート 11.0g

ステアリルアクリレート 5.0g
ブタンジオールジメタクリレート 0.2g

【0018】〔実施例3～21〕結着樹脂の共重合組成を変えた以外は実施例1と同様の方法で19種類のトナーを作製し画像出しを行った。各例の評価結果を表1及び表2に示す。

【0019】

【表1】

実施例	水平方向に広がる割合 ($\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^2/10 \text{ msec}$)	垂直方向に広がる割合 ($\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^2/10 \text{ msec}$)	定着温度 ($^\circ\text{C}$)	ホットオフセット	耐熱保存性
1	1.4	1.8	150	○	○
2	1.6	1.9	150	○	○
3	1.3	1.8	150	○	○
4	1.3	1.7	150	○	○
5	1.3	1.8	160	○	○
6	1.4	1.9	155	○	○
7	1.5	2.0	150	○	○
8	1.4	2.1	155	○	○
9	1.7	1.8	145	○	○
10	1.4	1.8	145	○	○
11	1.6	1.7	150	○	○
12	1.3	1.5	160	○	○
13	1.4	1.6	160	○	○
14	1.1	1.7	165	○	○
15	1.0	1.8	165	○	○
16	1.0	1.0	190	○	○
17	1.1	1.2	185	○	×
18	1.15	1.4	180	×	○
19	1.05	1.1	200	○	○
20	1.1	1.1	190	○	○
21	1.15	1.55	180	×	×

【0020】

【表2】

	画像品質		環境安定性	フィルミング
	初期	10万枚複写後		
実施例 1	○	○	○	○
2	○	○	○	○
3	○	○	○	○
4	○	○	○	○
5	○	○	○	○
6	○	○	○	○
7	○	○	○	○
8	○	○	○	○
9	○	○	○	○
10	○	○	○	○
11	○	○	○	○
12	○	○	○	○
13	○	○	○	○
14	○	×	○	○
15	○	×	○	○
16	○	×	○	○
17	○	×	×	×
18	×	×	×	×
19	○	×	×	×
20	○	×	×	×
21	×	×	×	×

(註) 表中、環境安定性は35℃90%RH及び10℃15%RHにて測定した結果を示す。

【0021】表1及び表2より転写材上でトナーが溶融して水平方向に広がる割合が $1.2\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^2/10\text{msec}$ 以上であれば、160℃以下の定着温度が得られ、ホットオフセットもなく耐熱保存性その他10万枚コピー後、環境安定性、フィルミングの各特性も良好であること、また転写材の垂直方向に広がる割合が $1.7\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^2/10\text{msec}$ 以上であれば水平方向の場合とはほぼ同じ結果が得られることが分かる。

【0022】

【発明の効果】以上のように加熱された定着ローラと加圧ローラとのニップ部において転写材上で粉体状態のトナーが溶融して転写材表面の水平方向に広がる割合が $1.2\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^2/10\text{msec}$ 以上となる本発明のトナーによれば、150℃で転写材に定着が可能となる

だけでなく、耐熱保存性やホットオフセット性も改善することができる。また転写材の垂直方向に広がる割合が $1.7\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^2/10\text{msec}$ 以上であれば水平方向の場合とはほぼ同様の効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

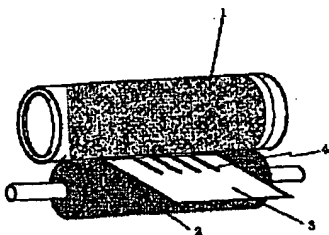
【図1】トナーがニップ部で定着する状況を示す説明図である。

【図2】転写紙上にトナーが定着した状態を示す説明図である。

【符号の説明】

- 1 定着ローラ
- 2 加圧ローラ
- 3 転写紙
- 4 観察画像(溶融定着したトナー)

【図1】



【図2】

